

焼成法による新飛灰資源化プロセスの開発

著者	松野 基次
号	2
学位授与番号	24
URL	http://hdl.handle.net/10097/37898

氏名	まつの もとつぐ
授与学位	松野 基次
学位記番号	博士（学術）
学位授与年月日	学術（環）博第24号
学位授与の根拠法規	平成16年9月7日
研究科，専攻の名称	学位規則第4条第1項
学位論文題目	東北大学大学院環境科学研究科（博士課程）環境科学専攻
指導教員	焼成法による新飛灰資源化プロセスの開発
論文審査委員	指導教員 東北大学教授 中村 崇
	主査 東北大学教授 中村 崇 東北大学教授 平澤 政廣
	東北大学教授 長坂 徹也

論文内容要旨

1. 研究の背景および成果の概要

国内における一般廃棄物発生量は年間およそ 50 百万トンのぼり、また約 80%が焼却処理されている。これら自治体焼却炉から回収される主灰、飛灰のほとんどは埋立て処分されており、特に特別管理廃棄物に指定されている飛灰の無害化処理技術の信頼性と最終処分場の逼迫問題は互いに関連しており、双子の課題として対応が急がれている。

本研究では無害化技術として可能性が期待される焼成技術に注目し、低融点物質を多量含む飛灰の高温焼成技術、および含有塩分を活用した重金属揮発分離技術、さらには残渣成分から強度の高いペレットを製造する技術、飛灰を活用したスラグの同時処理技術等の新技術について検討し、かつ実証した。

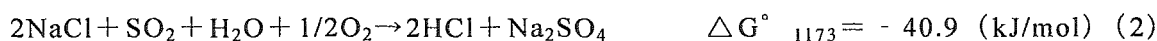
なお本新技術の新規性は、①飛灰自ら含有する塩分から塩化反応に必要な塩化水素ガスをキルンベッド層を利用して安定して発生させる点②組成範囲を明確にして高温度の焼成操作を可能にした点③鉄の酸化・還元を利用してペレット内部と表面の熔融温度に差異をもたせ、低熔融点物質による融着を回避した点などである。これらにより塩分が高く、融着しやすい焼却飛灰の処理を、比較的高温度で処理することが可能となり、結果として、重金属類の非常に低レベルまでの除去、微量残留重金属の安定化など無害化を実現し、さらに焼成ペレット強度の向上などにより焼成残渣をリサイクル可能な基礎資材として回収することを実現した。

2. 研究内容

研究・開発は重金属類の塩化揮発反応や還元揮発反応を想定した熱力学的検討及びこれらの基礎試験装置による確認に続き、さらに実際のロータリキルンによる技術の実証と実際の処理条件の解析などを行った。

2-1 熱力学データによる検討

① 飛灰成分から塩化水素ガスの生成は 2 つの方法で可能性がある



②塩化水素ガスが充分であれば鉛やカドミウムは塩化物を生成しやすいが、一方亜鉛は難しい。塩化物揮発の可能性の定性的比較では $Pb > Cd > Zn$ である。

③飛灰の高温処理は三元系状態図解析により高アルカリ組成では難しく、適正組成領域があるなどの知見を得た。

2-2 基礎試験

①焼成発生ガスの分析により飛灰から SO_2 ガスや HCl ガスが生成することを確認し、また固体生成物の解析により、熱力学データによる想定反応を確認した

②示差熱分析とガス分析の同時分析により、 HCl ガスの生成と Pb の揮発減少が同時に起きていることを確認した

2-3 実証試験

キルン式焼成実証試験設備 (100kg/h) により、実際のキルンベッド層を使用した焼成過程の解析により以下の確認および開発を行った。

< 高温焼成技術の開発 >

①アルカリ金属成分含有量が多い場合、塩分溶融物が多量となり、かつ高温におけるスラグ生成物

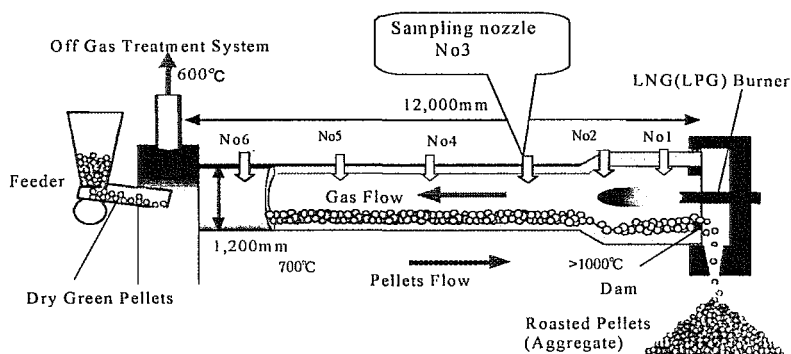
($FeO-Na_2O-SiO_2$ 系) の溶融点の低下および溶融物の増加が起こり、焼成温度の向上ができないことを確認した。この場合は飛灰同士の混合あるいは他の廃棄物などの混合が必要である

②適正組成処理条件で $1000^\circ C$ 以上の高温焼成が可能であることを確認した

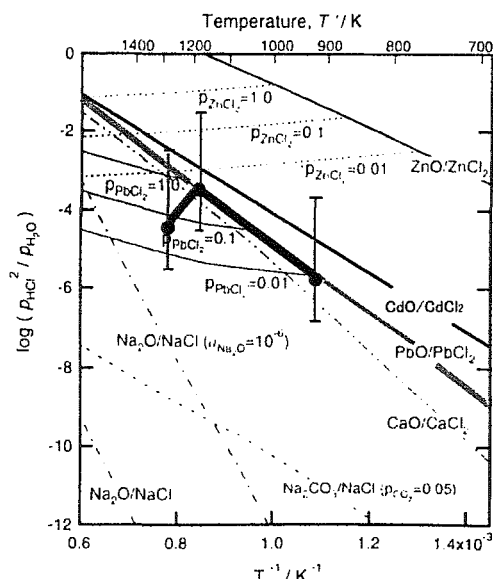
< 重金属揮発除去技術の開発 >

①キルンベッド層内の HCl ガス濃度を実測し、 Pb の塩化揮発は可能であることをポテンシャルダイアグラムで確認し、かつ実際の焼成ペレットの分析で確認した。一方ポテンシャルダイアグラムから、 Cd の塩化物揮発は限られた条件でのみ可能、 Zn の塩化物揮発はほぼ不可能であることを確認した

②ペレット中 C が 5% あれば Cd は充分還元して金属 Cd で揮発する。一方 Zn は温度向上や還元雰囲気強化で揮発率は改善され、それぞれ $1200^\circ C$ までの温度上昇で約 70%、また高温焼成部分手前で C を 2~3% 残留させることで 70% 以上の揮発率が得られる ($1100^\circ C$) 事を確認した



実証キルン試験設備の模式図



実証キルンベッド層中 HCl ガス実測値

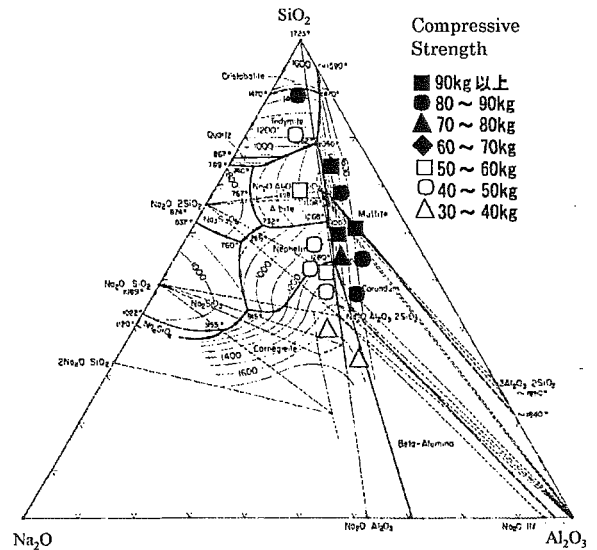
<強度ある焼成ペレット製造技術の開発>

①アルカリ金属成分溶融物のペレット内浸透がペレット全体の焼成反応均一性に重要であることを確認した

②鉄の重要性について確認した。鉄の還元による FeO 生成がスラグ化反応を促進し、生成溶融物の浸透による焼結反応によりペレット強度が向上することを解析し確認した

③FeO の重要性に関し、FeO 含有物として非鉄製錬スラグを使用し、効果を確認するとともに FeO 含有汚染物の一般的無害化処理技術の有効性を確認した

④焼成ペレット強度は一定の焼成温度以上で直線的に増加することを確認し、さらにペレット強度を高くする場合は組成を調整することにより可能であることを確認した



ペレット組成と焼成後強度の関係

<焼成ペレットの無害化および物性の確認>

①TCLP 法評価試験により (Toxicity Characteristic Leaching Procedure : 米国環境保護庁が定める毒性溶出試験法)、Pb 成分の強制抽出法でも基準に合格することを確認した

②酸性雨想定 pH4 試験でも土壌汚染対策法の環境基準を満足することを確認した

③アルカリ骨材反応評価試験により「無害」であることを確認した

④粉砕物粒度別無害化評価試験により、各粒度において全て土壌環境基準を満足することを確認した

<実用化技術としてのいくつかの確認>

①連続試験により重金属残留量、溶出量ともに充分土壌環境基準を満足し、キルン焼成技術そのものの安定性確認した

②排ガス処理設備ごとにダイオキシン類の分析調査を行い、処理工程内でダイオキシン類が充分安定しかつ除去されていることを確認した

③二次飛灰の濃縮試験により、回収二次飛灰中有価金属が低いレベルでも、水溶解と中和処理の簡便な方法により非鉄製錬原料レベルに濃縮可能なことを確認した

3.まとめ

ごみ由来という科学的に不確実な焼却飛灰に関し、熱力学的検討を加え、焼成技術による飛灰の無害化を解析した。さらに大型実証キルンによってこれら理論の確証に成功し、広範囲な飛灰組成に焼成技術が適用可能であることを確認するとともに、焼成ペレット強度向上技術の開発も行った。また実用技術としても各種試験により問題がないことを確認した。また無害化とともに重要課題である処理残渣のリサイクルに関し、多くの角度から無害化が高度に実現されていることを確認し、かつ各種用途分野の調査とともに試作品による実地試験と客観的評価を行い良好な結果を得た。

以上

論文審査結果の要旨

都市ゴミの焼却飛灰は、一般廃棄物の特別管理物質に指定され、廃棄物ならびに清掃に関する法律に指定された 5 種類の方法によって処理されることが義務付けられている。その中でも従来はキレート樹脂と練り混ぜ、重金属の溶出を抑え、管理型の処分場に埋立て処理されている場合が多い。しかしながら、処分場の逼迫と循環型社会形成の促進により、処分場に埋立てずに、資源化を図る試みがなされるようになってきている。その方法の一つが熔融法であるが、生成するスラグとダストの資源化が容易でなく、またエネルギー消費が大きいことから新たな方法が望まれている。本論文は、飛灰の新しい効率的な処理法としてロータリーキルンを利用した焼成法を基礎試験から実証試験までを行い、実プロセスの開発を行っている。

焼成法とは、飛灰を他の副原料と混練し、ペレットを作成し、1000℃程度で焼成し、その間に鉛やカドミウムなどの有害重金属を塩化揮発し、残ったガング成分で軽量骨材を作成する方法である。

まず、基礎試験で都市ゴミの飛灰をカーボン、酸化鉄、ベーナイトなどの副生物を混合し、1000℃程度で焼成すると、飛灰中の鉛、カドミウム、亜鉛が 90%以上揮発除去できることを確認し、その知見を元に直径 1 m、長さ 12m のパイロットプラントを設計し、操業の工学データを蓄積し、プロセスが実証プラントとして動くことを明らかにした。また、その試験データを元にロータリーキルン内で起こっている種々の反応の反応機構を化学熱力学の立場から解析し、開発した新プロセスが理論的裏付けを行った。

その内容は、①鉛の塩化揮発、②カドミウムの還元揮発、③亜鉛の塩化と還元揮発、④三価クロムの安定化である。特に塩化揮発に関しては飛灰中に含まれる NaCl , KCl , CaCl_2 などのアルカリ、アルカリ土類塩化物からいかに塩化反応に必要な HCl が発生するかを考察し、実際のキルン内で予想された HCl の発生が行われていることを確認している。さらにキルン内に生じるペレットのベッド層の制御が重要であることを明らかにした。最終的に得られるペレットは、重金属の環境規制値を十分にクリアしている。

その他焼成機構に関しては、原料中の Na_2O 、 SiO_2 、 Al_2O_3 の配合比が重要であることを $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の 3 元状態図を使用して明らかにしている。その結果、一軸圧壊強度で目標の 30kg をはるかに超える約 100kg の強度を持つ骨材の製造に成功している。製造した軽量骨材の有効利用法についてもセメント用軽量骨材、植栽用の骨材、路盤材、凝集剤としての用途に試用できることを明らかにした。

以上、要するに本論文は、都市ゴミの焼却飛灰を焼成法を用いて資源化する新しいプロセスの開発を行い、その理論的な解析に成功したもので、環境工学に大きく貢献した。

よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。